

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-168650

(43)Date of publication of application : 22.07.1991

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 01-310227

(71)Applicant : MITA IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.11.1989

(72)Inventor : TSUJIHIRO MASAKI

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER AND MANUFACTURE OF THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a toner having desired electric chargeability and to prevent its deterioration even under high temperature and high humidity by using the toner composed of spherical resin particles consisting mainly of a binder resin and a polymer incorporating a specified dispersion stabilizer attached to the surface of the spherical resin particles.

CONSTITUTION: A monomer for constituting the binder resin is dispersed into a mixed medium of water and a water-miscible organic solvent and polymerized in the presence of the dispersion stabilizer composed of a polymer having structural components derived from acrylic acid and/or methacrylic acid to produce the spherical resin particles incorporating the binder and the dispersion stabilizer attached to their surfaces of the resin. The toner particles having desired triboelectrifiability are prepared by allowing the polymerization product to be reacted with  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ , or  $\text{PCL}_5$  in an organic solvent, then reacting the product with amine and/or alcohol to convert the carboxylic groups of the stabilizer into amide or ester, and mixing the amine or alcohol substituted by a desired amount of F with the amine or alcohol.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-168650

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)7月22日

G 03 G 9/087

7144-2H  
7144-2H

G 03 G 9/08

3 2 1  
3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑮ 発明の名称 静電荷像現像用トナーおよびその製造方法

⑯ 特 願 平1-310227

⑰ 出 願 平1(1989)11月28日

⑱ 発 明 者 辻 廣 昌 己 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内

⑲ 出 願 人 三田工業株式会社 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

⑳ 代 理 人 弁理士 山本 秀策

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

静電荷像現像用トナーおよびその製造方法

##### 2. 特許請求の範囲

1. 結着樹脂を主成分とする球状樹脂粒子からなる静電荷像現像用トナーであって、

該樹脂粒子が分散重合によって調製され、該樹脂粒子の表面に、分散安定剤であるアクリル酸および/またはメタクリル酸を構成成分として含有する重合体が存在し、該重合体のカルボキシル基がアミンとの反応によってアミドを形成している、

静電荷像現像用トナー。

2. 前記アミンが、ふっ素原子を有する、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

3. 結着樹脂を構成する単量体を、水と水混和性有機溶媒との混合媒体中で、アクリル酸および/またはメタクリル酸を構成成分として含有する重合体からなる分散安定剤の存在下に分散重合させる工程；および

有機溶媒中で該樹脂粒子を塩化チオニル、三塩

化リンまたは五塩化リンと反応させ、次いでアミンおよび/またはアルコールと反応させて、該樹脂粒子の表面に存在する該分散安定剤のカルボキシル基を、アミドおよび/またはエステルにする工程；とを包含する、

静電荷像現像用トナーの製造方法。

4. 前記有機溶媒が、7～17個の炭素原子を有する飽和脂肪族炭化水素である、請求項3に記載の方法。

##### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電子写真法などに使用される静電荷像現像用トナーおよびその製造方法に関する。特に所望の帯電性を有し、高温高湿な条件においても帯電性の低下しない、静電荷像現像用トナーおよびその製造方法に関する。

(従来の技術)

電子写真法などの分野で使用される静電荷像現像用トナーは、一般に樹脂媒体中に着色剤、電荷制御剤などが分散した5～20μmの着色樹脂から

なる。樹脂媒体としては所望の帯電性と結着性とを備えた樹脂、例えばスチレン系樹脂などが使用され、着色剤としてはカーボンブラックや他の有機系あるいは無機系の着色顔料が使用されている。電荷制御剤としてはニグロシン、モノアゾ染料あるいは、サリチル酸またはナフトエ酸の金属錯体などが使用される。

近年、電子写真法などに用いられる画像形成装置は高画質化が望まれおり、解像度の高い高画質の画像を達成するために、粒径が小さく、粒度分布の狭いトナーが求められている。このようなトナーを製造する方法として、水と水混和性有機溶媒との混合媒体中で分散安定剤の存在下に重合を行う分散重合法によって、粒径が小さく、粒度分布が狭い樹脂粒子を得、これをトナーに用いる方法が行われている。分散安定剤として、ポリカルボン酸などのカルボキシル基を有する重合体を用いると、樹脂粒子に付着した分散安定剤が摩擦帯電性を示し、樹脂粒子の帯電性が向上することが知られている。しかし、樹脂粒子表面に過剰のカ

ルボキシル基が存在すると摩擦帯電性が強くなり過ぎるという問題が生じる。さらに、カルボキシル基などの親水性基は周囲の湿度によってその帯電性が変化するという問題もある。このような問題を解決する手段として、特開昭61-238088号公報には、樹脂粒子をアルコールなどと反応させて、樹脂粒子表面のカルボキシル基の一部をエステル化して、帯電性を制御する方法が開示されている。しかしながらこの方法で用いられている反応は、エステル化の反応率の低い平衡反応であるため、エステル化の収率を上げるためには大過剰のアルコールを要する。さらに、反応の制御が困難で、所望量のカルボキシル基のみをエステルに変えることは非常に難しい。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は上記従来の問題点を解決するものであり、その目的とするところは、帯電性に優れ、さらに高温高湿の環境下においても安定した帯電性を有する静電荷像現像用トナーを提供することにある。本発明の他の目的は、上記優れた特性を有

する静電荷像現像用トナーの製造方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明の静電荷像現像用トナーは、結着樹脂を主成分とする球状樹脂粒子からなる静電荷像現像用トナーであって、該樹脂粒子が分散重合によって調製され、該樹脂粒子の表面に、分散安定剤である、アクリル酸および/またはメタクリル酸を構成成分として含有する重合体が存在しており、該重合体および共重合体のカルボキシル基がアミンとの反応によってアミドを形成し、そのことにより上記目的が達成される。好ましくは、前記アミンが、ふっ素原子を有する。さらに、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法は、結着樹脂を構成する単量体を、水と水混和性有機溶媒との混合媒体中で、アクリル酸および/またはメタクリル酸を構成成分として含有する重合体からなる分散安定剤の存在下に分散重合させる工程；および有機溶媒中で該樹脂粒子を塩化チオニル、三塩化リンまたは五塩化リンと反応させ、次いでアミン

および/またはアルコールと反応させて、該樹脂粒子の表面に存在する該分散安定剤のカルボキシル基を、アミドおよび/またはエステルにする工程；とを包含し、そのことにより、上記目的が達成される。

本発明に用いられる結着樹脂は、疎水性重合体を主成分とする。この重合体を構成する単量体としては、疎水性の、ビニル芳香族単量体、アクリル系単量体、ビニルエステル単量体、ビニルエーテル単量体、オレフィン系単量体などが用いられる。ビニル芳香族単量体としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -クロロスチレン、*o*-、*m*-、*p*-クロロスチレン、*p*-エチルスチレン、ジビニルベンゼンがある。アクリル系単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 $\beta$ -ヒドロキシアクリル酸エチル、 $\gamma$ -

ヒドロキシアクリル酸プロピル、 $\alpha$ -ヒドロキシアクリル酸ブチル、 $\beta$ -ヒドロキシメタクリル酸エチル、エチレングリコールジメタクリル酸エステルなどがある。ビニルエステル単量体としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどがある。ビニルエーテル単量体としては、ビニル- $n$ -ブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルシクロヘキサノエーテルなどがある。オレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1などがある。これら単量体の単独であるいは2種以上を併用して用いる。

分散安定剤としては、アクリル酸および／またはメタクリル酸を構成成分として含有する重合体を用いられる。例えば、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸塩、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-ビニルエーテル共重合体、メタクリル酸-スチレン共重合体が好ましい。分散安定剤は、上記単量体の重量に対し

て0.1~20重量%、特に好ましくは1~10重量%の量で添加される。

カルボキシル基と反応するアミンまたはアルコールは、1~10個の炭素原子を有する第1級アミンまたはアルコールである。好ましくは、これらのアミンまたはアルコールは、少なくとも1個のふっ素原子を有する。ふっ素原子を有するアミンまたはアルコールとともに、ふっ素原子を持たないアミンまたはアルコールを併用することも可能である。

本発明の方法によれば、静電荷像現像用トナーは以下のようにして製造される。まず、上記単量体を水と水混和性有機溶媒との混合溶媒中で、上記分散安定剤の存在下に分散重合させる。

水混和性有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどの低級アルコール；アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；酢酸エチルなどのエステル類；ジメチルホルムアミドなどの

アミド類が用いられる。この有機溶媒は使用する単量体の種類に応じて適宜選択される。

水と上記水混和性有機溶媒との混合比は、使用する単量体および有機溶媒の種類によって異なり、混合溶媒が単量体を均一に溶解し得る組成比を選択する。一般に重量比で40:60~5:95、特に好ましくは30:70~10:90の範囲である。混合溶媒の使用量は、単量体100重量部当たり50~5000重量部、特に好ましくは500~2500重量部である。

反応系内には、さらに重合開始剤として、水に不溶で、単量体と相溶性のある重合開始剤を添加する。このような開始剤としてはアゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；クメンヒドロペルオキシド、ジ- $t$ -ブチルペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどの過酸化物が用いられる。重合開始剤の配合量は特に制限されないが、一般に単量体の重量に対して、0.1~10重量%である。このような開始剤を用いずに、 $\gamma$ -線、加速電子線を用いて重合を開始させることも可能である。あるいは紫外線と各種光増感剤とを組み

合わせて重合を開始してもよい。

必要に応じて、電荷制御剤などを結着樹脂内に含有させる目的で反応系内に添加してもよい。電荷制御剤としては、例えば、ニグロシン、モノアゾ染料、および、サリチル酸またはナフトエ酸の金属錯体が用いられ得る。

樹脂を着色する目的で反応系内に着色剤を添加してもよい。着色剤としては、例えば、染料、有機顔料、および無機顔料が用いられ得る。

上記の単量体、重合開始剤、混合溶媒および必要に応じて電荷制御剤を混合した反応液を、40℃~90℃の温度で、1~50時間、緩やかに攪拌して系内を均一に保ちながら、重合を行う。このとき酸素による重合の停止反応を抑制するために反応系内を不活性ガスで置換することが好ましい。得られた重合体をろ過し、必要に応じて水または適当な溶媒で洗浄し乾燥する。得られた樹脂粒子は、粒径が1~10 $\mu$ m程度で粒度分布の狭い粒子である。さらにこの粒子の表面には分散安定剤の一部が固定されている。

次に、上記の方法で得られた樹脂粒子を、有機溶媒中でビリジン存在下に塩化チオニル、三塩化リン、または五塩化リンなどと反応させ、次いで上記アミンまたはアルコールと反応させる。

上記のエステル化法では、一般に、有機溶媒としてベンゼンなどの芳香族系の溶媒が使用されているが、本発明の方法に用いた場合は樹脂粒子が溶解するため好ましくない。本発明の方法では、有機溶媒として炭素数が7~17の飽和脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。特に、ヘプタン、オクタンあるいはノナンが好ましく用いられる。溶媒の使用量は、樹脂粒子100重量部に対して50~1000重量部である。

上記有機溶媒中に樹脂粒子を分散させ、塩化チオニル、三塩化リンまたは五塩化リンを添加し、還流しながら攪拌してカルボキシル基を塩化カルボニル基とする。この混合物を濾過して樹脂粒子を分離し、再度ビリジンを添加した上記の有機溶媒中に分散させる。さらに反応混合液に上記アミンおよび／またはアルコールを添加し、冷却しな

がら反応させる。この反応は化学量論的に進行し、アミンまたはアルコールの添加量を調節することによって所望量の塩化カルボニル基をアミド化またはエステル化することができる。残存する塩化カルボニル基は空気中の水分と反応してカルボキシル基にもどる。このようにして、樹脂粒子の表面を改質した後、樹脂粒子を濾過し、乾燥すると、本発明の静電荷像現像用トナーが得られる。アミンまたはアルコールとしてふっ素原子を含まない化合物を用いた場合、生成するアミドまたはエステルは帯電性がないので、カルボキシル基に由来する帯電性を低減させることができる。アミンまたはアルコールとしてふっ素原子を含む化合物を用いた場合、樹脂粒子に導入されたふっ素原子は、樹脂粒子に帯電性を付与する。さらにこのふっ素原子を有する官能基は疎水性であり、高温高湿下でも優れた帯電性を示す。アミンまたはアルコールとして、ふっ素原子を含むものと含まないものとの混合物を用いた場合は、その混合比に比例する割合のアミンまたはアルコールが反応するので、

所望量のふっ素原子を樹脂粒子に導入することが可能である。

本発明の方法によれば上記のように所望量のカルボキシル基をアミドおよび／またはエステルとすることによって、トナー粒子の摩擦帯電性を調節することができる。さらにアミンまたはアルコールとしてふっ素原子を有する化合物を用いることによって、耐湿性に優れた摩擦帯電性をトナー粒子に付与することが可能であり、ふっ素原子を有する化合物と有さない化合物を併用することによって、所望の摩擦帯電性をトナー粒子に付与することが可能である。

本発明の静電荷像現像用トナーは、粒径が小さく、粒度分布が狭い粒子からなり、上記のように所望の摩擦帯電性を有する。さらに本発明の静電荷像現像用トナーは、高温高湿の条件下でも安定した摩擦帯電性を示す。したがって本発明の静電荷像現像用トナーは、高画質画像形成装置用のトナーとして好適に用いられ得る。

(実施例)

本発明を実施例について以下に説明する。

#### 実施例 1

イソプロピルアルコール 225 g と水 15 g との混合媒体にアクリル酸メチルーメタクリル酸共重合体 3 g を溶解し、これにスチレン 55 g、メタクリル酸ブチル 5 g、および過酸化ベンゾイル 2.5 g を加え、1 L のセパラブルフラスコ中で窒素気流下 50 rpm で攪拌しながら 70℃ で 12 時間反応させて分散重合を行った。このエマルションを濾過、洗浄、乾燥させて白色の粉末を得た。この粒子の粒径を表 1 に、粒径分布を第 1 図に示す。第 1 図に示す体積基準粒径とは、粒子を同体積の球に換算して得られる粒径であり、表 1 に示す体積基準 25% 粒径  $D_{25}$  および 75% 粒径  $D_{75}$  とは、体積基準粒径の大きい粒子から積算して 25% および 75% の粒子が含まれる粒径である。そして  $D_{25}/D_{75}$  の値は粒径分布の分散の度合いを示す。

(以下余白)

表 1

|                    |              |
|--------------------|--------------|
| 体積平均粒径 $D_{50}$    | 7.15 $\mu$ m |
| 体積基準25%粒径 $D_{25}$ | 7.69 $\mu$ m |
| 体積基準75%粒径 $D_{75}$ | 6.65 $\mu$ m |
| $D_{25}/D_{75}$    | 1.16         |

オクタン200gに十分に乾燥させた上記のポリマー粒子50gを分散し、この分散液にビリジン2.5gを加えてさらに塩化チオニル 3.5gを振り混ぜながら滴下した。この混合物を還流しながら約30分間反応させた。この反応物を濾過、オクタンで洗浄した後に再度ビリジン 2.5gを含んだオクタン 200gに分散し、2,2,2-トリフルオロエタノール 1gを冷却しながら滴下した。この反応物からポリマー粒子を遠別し、乾燥した。

このようにして得られた粒子の表面を ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) で分析した結果、顕著なF1sピークが観測されたことからトリフルオロエタノールが確実にエステル化していることが確認できた。

ノナンで洗浄した後に再度ビリジン 2.5gを含んだノナン 200gに分散し、1-アミノ-3-(フルオロメチル) ベンゼン 1gを冷却しながら滴下した。この反応物からポリマー粒子を遠別し、乾燥させた。

得られた粒子を実施例1と同様にESCAで分析した結果、実施例1と同程度のF1sピークが観測されたことから1-アミノ-3-(フルオロメチル) ベンゼンが確実にアミド化していることが確認できた。

上記のポリマー粒子50g、赤色染料(ダイヤセリトン・ファスト・レッド2B) 6gおよびドデシル硫酸ナトリウム 0.1gを水 500gに分散し、1Lのフラスコにいて85℃で攪拌しながら5時間染色を行なった。これを濾過、洗浄、乾燥して赤色のトナーを得た。

上記のトナーとフェライトキャリアとを混合し、現像剤を作製した。この現像剤の帯電量をブローオフ法によって測定したところ、 $-18.6 \mu\text{C/g}$ であった。さらに、この現像剤を三田工業株式会社製DC-1205に搭載して複写試験を行なったところ、高温

上記の化学処理を施したポリマー粒子50g、黒色染料(日本化薬株式会社製カヤロンポリエステルブラックEX-SP200) 6gおよびドデシル硫酸ナトリウム 0.1gを水 500gに分散し、1Lのフラスコにいて85℃で攪拌しながら5時間染色を行なった。これを濾過、洗浄、乾燥して黒色のトナーを得た。

上記のトナーとフェライトキャリアとを混合し、現像剤を作製した。この現像剤の帯電量をブローオフ法によって測定したところ、 $-25.2 \mu\text{C/g}$ であった。さらに、この現像剤を三田工業株式会社製DC-1205に搭載して複写試験を行なったところ、高温高湿(35℃、RH85%)および低温低湿(10℃、RH45%)においても鮮明な画像が得られた。

#### 実施例2

ノナン 200gに実施例1で合成したポリマー粒子50gを十分に乾燥して分散させ、この分散液にビリジン 2.5gを加えてさらに三塩化リン 4.0gを振り混ぜながら滴下した。この混合物を還流しながら約30分間反応させた。この反応物を濾過、

高温(35℃、RH85%)および低温低湿(10℃、RH45%)においても鮮明な画像が得られた。

#### 実施例3

ノナン 200gに実施例1で合成したポリマー粒子50gを十分に乾燥させて分散し、この分散液にビリジン 2.5gを加えてさらに五塩化リン 5.0gを振り混ぜながら投入した。この混合物を還流しながら約30分間反応させた。この反応物を濾過、ノナンで洗浄した後に再度ビリジン 2.5gを含んだノナン 200gに分散し、2,2,2-トリフルオロエタノール 0.6gとエタノール 0.3gの混合物を冷却しながら滴下した。この反応物からポリマー粒子を遠別し、乾燥した。

得られた粒子を実施例1と同様にESCAで分析した結果、実施例1のおおよそ半分のF1sピークが観測された。

上記のポリマー粒子50gを実施例1と同様にして黒色に染色し黒色のトナーを得た。上記のトナーとフェライトキャリアとを混合し、現像剤を作製した。この現像剤の帯電量をブローオフ法によ

って測定したところ、 $-16.6 \mu\text{C}/\text{g}$ であった。さらに、この現像剤を三田工業株式会社製DC-1205に搭載して複写試験を行なったところ、高温高湿（35℃、RH85%）および低温低湿（10℃、RH45%）においても鮮明な画像が得られた。

#### 比較例 1

実施例 1 で合成したポリマー粒子を化学処理せずに実施例 1 と同じ処方および条件で染色し、黒色のトナーを作製した。

上記のトナーとフェライトキャリアとを混合し、現像剤を作製した。この現像剤の帯電量をブローオフ法によって測定したところ、 $-40.3 \mu\text{C}/\text{g}$ であった。さらに、この現像剤を三田工業株式会社製DC-1205に搭載して複写試験を行なったところ、常温常湿（20℃、RH85%）では画像濃度が若干低いがある程度良好な画像が得られた。しかしながら高温高湿（35℃、RH85%）ではトナー飛散が発生し、画像カブリが顕著で粗悪な画像であった。

以上の実施例および比較例より、本発明によれば、トナーの帯電性が良好に制御でき、常温常湿

下はもちろんのこと、高温高湿下においても良好な画像が得られることがわかる。

#### （発明の効果）

本発明の静電荷像現像用トナーは、このように適切な摩擦帯電性を有し、高温高湿の条件下でも帯電性が低下しない。さらに、細線再現性などの解像度および定着性に優れる。したがって、本発明の静電荷像現像用トナーは、高画質画像形成装置用のトナーとして好適に用いられ得る。本発明の方法によれば、静電荷像現像用トナーの摩擦帯電性を調節することができ、上記優れた特性を有するトナーを容易に製造することが可能である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、実施例で得られたポリマー粒子の粒度分布を表わす図である。

以上

出願人 三田工業株式会社

代理人 弁理士 山本秀策

第 1 図

